

pH-Metrische Untersuchungen über einige Komplexe von Seltenen Erden mit gemischten Liganden

La(III)-, Pr(III)- oder Nd(III)—Aminopolycarbonsäure₁—
Aminopolycarbonsäure₂

Von

H. S. Rana und **J. P. Tandon**

Chemical Laboratories, University of Rajasthan, Jaipur, Indien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Oktober 1974)

*pH-Metric Studies on the Mixed Ligand Complexes of some
of the Rare Earths. La(III), Pr(III) or Nd(III)—Amino-
polycarboxylic Acid₁—Aminopolycarboxylic Acid₂*

The biligand systems, Ln(III)—Aminopolycarboxylic acid₁—Aminopolycarboxylic acid₂ — have been studied pH-metrically and the analysis of the titration curves has shown the formation of 1 : 1 : 1 mixed ligand complexes. Their formation constants have been calculated at 30 ± 1 °C and the value of log K follows the order La(III) < Pr(III) < Nd(III).

In der Literatur liegen bisher nur sehr wenige Arbeiten über Mischliganden-Komplexe von Lanthanonen mit Aminopolycarbonsäuren als primären und sekundären Liganden vor^{1, 2}. In einer früheren Mitteilung aus diesen Laboratorien wurde über potentiometrische Studien an den ternären Systemen Ln₃—CDTA—IMDA, HEDTA oder EDTA (worin Ln = La, Pr oder Nd ist) berichtet. Es schien daher von Interesse, eingehende pH-metrische Studien einiger weiterer ternärer Systeme, an welchen Aminopolycarbonsäuren beteiligt sind, durchzuführen. Die Ergebnisse werden in vorliegender Arbeit diskutiert.

Experimenteller Teil

In den Untersuchungen wurden ausschließlich Chemikalien der Handelsmarke B. D. H. verwendet. Die Oxide der Seltenen Erden waren spektroskopisch rein; eine Vorratslösung derselben wurde hergestellt, indem man bekannte Gewichtsmengen derselben jeweils in der mindestens erforderlichen Menge HNO₃ (p. a.) löste. Die Lösungen der Lanthanone wurden

komplexometrisch gestellt⁴. Äthylendiamintetraessigsäure (*EDTA*) wurde als Trikaliumsalz verwendet, während Hydroxyäthyl-äthylendiamintriessigsäure (*HEDTA*) und Nitrilotriessigsäure (*NTA*) als Dikaliumsalze, Iminodiessigsäure (*IMDA*) als Monokaliumsalz verwendet wurden. Zur

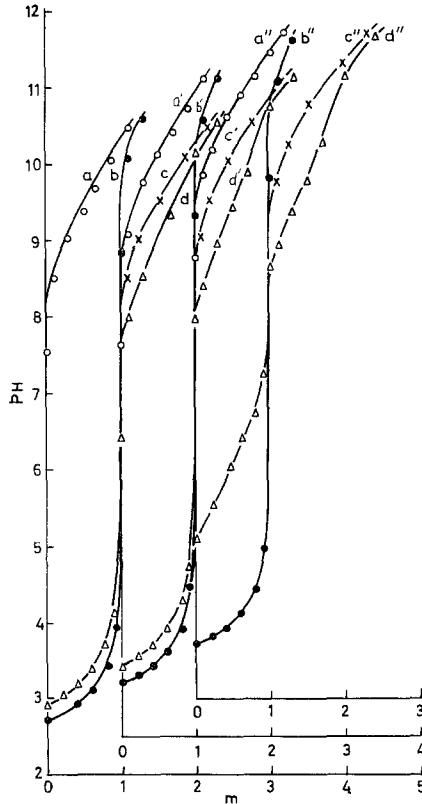


Abb. 1. Potentiometrische Titrations ternärer Systeme aus La(III)—*EDTA*—*IMDA*; *NTA*; *HEDTA*. a) *IMDA*; a') *NTA*; a'') *HEDTA*. b, b', b'') La(III) : *EDTA* = 1 : 1. d) La(III) : *EDTA* : *IMDA* = 1 : 1 : 1. d') La(III) : *EDTA* : *NTA* = 1 : 1 : 1. d'') La(III) : *EDTA* : *HEDTA* = 1 : 1 : 1. c, c', c'') Entsprechende Kurven gemischter Systeme. *m* = Mol Base, die je Mol Metallion hinzugefügt wurden

Herstellung der Kaliumsalze löste man bekannte Mengen der Liganden in dem erforderlichen Volumen 0,1*M*-KOH und stellte potentiometrisch. Die pH-Titrations wurden unter Verwendung eines Cambridge-pH-Meters durchgeführt, welches gegen eine 0,05*M*-Kaliumhydrogenphthalat-Lösung bei 30 ± 1 °C standardisiert worden war. Es wurden nachstehende pH-metrische Titrations durchgeführt:

System I. *Ln*—EDTA—IMDA (Abb. 1—3).

1. 10 ml (0,025*M*) Monokaliumsalz der Iminodiessigsäure (Kurve a der Abb. 1—3).

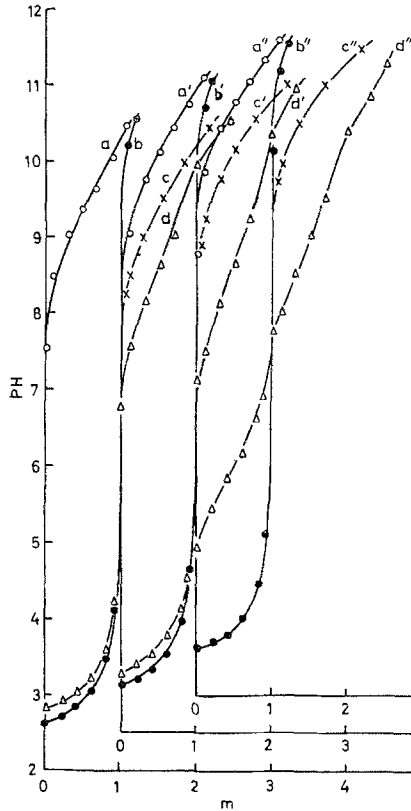


Abb. 2. Potentiometrische Titrationskurven ternärer Systeme aus Pr(III)—EDTA—IMDA; NTA; HEDTA. a) IMDA; a') NTA; a'') HEDTA. b, b', b'') Pr(III): EDTA = 1:1. d) Pr(III): EDTA:IMDA = 1:1:1. d') Pr(III): EDTA:NTA = 1:1:1. d'') Pr(III): EDTA:HEDTA. c, c', c'') Entsprechende Kurven gemischter Systeme. *m* = Mol Base, die je Mol Metallion hinzugefügt wurden

2. 10 ml (0,025*M*) Trikaliumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure in Gegenwart von 10 ml (0,025*M*) *Ln*-nitrat (*Ln*: EDTA = 1:1). (Kurven b, b', b'' der Abb. 1—3).

3. 10 ml (0,025*M*) Trikaliumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure in Gegenwart von 10 ml (0,025*M*) *Ln*-nitrat und 10 ml (0,025*M*) Monokaliumsalz der Iminodiessigsäure (*Ln*: EDTA:IMDA = 1:1:1). (Kurve d der Abb. 1—3).

System II. *Ln*—EDTA—NTA (Abb. 1—3).

1. 10 ml (0,025*M*) Dikaliumsalz der Nitrilotriessigsäure (Kurve a' der Abb. 1—3).

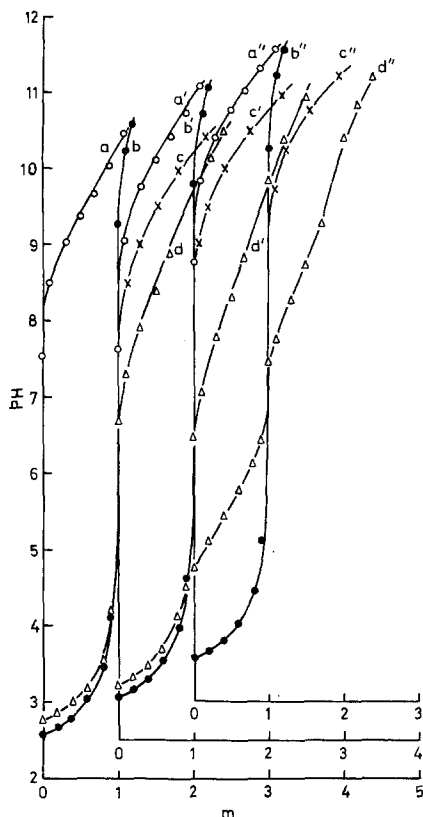


Abb. 3. Potentiometrische Titrations ternärer Systeme aus Nd(III)—EDTA—IMDA; NTA; HEDTA. a) IMDA; a') NTA; a'') HEDTA. b, b', b'') Nd(III): EDTA = 1:1. d) Nd(III): EDTA:IMDA = 1:1:1. d') Nd(III): EDTA:NTA = 1:1:1. d'') Nd(III): EDTA:HEDTA = 1:1:1. c, c', c'') Entsprechende Kurven gemischter Systeme. *m* = Mol Base, die je Mol Metallion hinzugefügt wurden

2. 10 ml (0,025*M*) Trikaliumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure in Gegenwart von 10 ml (0,025*M*) *Ln*-nitrat (*Ln*: EDTA = 1:1). (Kurven b, b', b'' der Abb. 1—3).

3. 10 ml (0,025*M*) Trikaliumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure in Gegenwart von 10 ml (0,025*M*) *Ln*-nitrat und 10 ml (0,025*M*) Dikaliumsalz der Nitrilotriessigsäure (*Ln*: EDTA:NTA = 1:1:1). (Kurve d' der Abb. 1—3).

System III. Ln—EDTA—HEDTA (Abb. 1—3).

1. 10 ml (0,025*M*) Dikaliumsalz der Hydroxyäthyl-äthylendiamintriessigsäure (Kurve a'', Abb. 1—3).

2. 10 ml (0,025*M*) Trikaliumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure in Gegenwart von 10 ml (0,025*M*) *Ln*-nitrat (*Ln* : *EDTA* = 1 : 1). (Kurven b, b', b'' der Abb. 1—3).

3. 10 ml (0,025*M*) Trikaliumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure in Gegenwart von 10 ml (0,025*M*) *Ln*-nitrat und 10 ml (0,025*M*) des Dikaliumsalzes der Hydroxyäthyl-äthylendiamintriessigsäure (*Ln* : *EDTA* : *HEDTA* = 1 : 1 : 1). Kurve d'' der Abb. 1—3).

Die Ionenstärke aller Lösungen wurde durch Anwendung von 0,1*M* *KNO*₃-Lösungen konstant gehalten. Das Gesamtvolumen wurde in jedem Falle auf 50 ml ergänzt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Werte für die sauren Dissoziationskonstanten von *IMDA*, *NTA* und *HEDTA* wurden der Literatur⁵⁻⁷ entnommen. Die Kurven a, a' und a'' (Abb. 1—3) stellen die Ergebnisse der potentiometrischen Titrations des Monokaliumsalzes von *IMDA* bzw. der Dikaliumsalze von *NTA* und *HEDTA* dar. Die Kurven b, b' und b'' beziehen sich auf die Titrations der binären Gemische *Ln* : *EDTA* = 1 : 1, wobei die Kurven bei *m* = 1 Knick aufweisen (*m* = Anzahl der Mol Base, die je Mol Metallion zugegeben wurden). Diese Kurven zeigen die Bildung von 1 : 1-Komplexen aus *Ln* und *EDTA* an, als Folge der Neutralisierung des freien Protons der Carboxylgruppe von *EDTA*. Im Falle der ternären Systeme *Ln* : *EDTA* : *IMDA* bzw. *NTA* oder *HEDTA* = 1 : 1 : 1 sind zwei Beugungen zu beobachten. Die erste, bei *m* = 1, entspricht der Bildung des binären Komplexes *Ln* : *EDTA* = 1 : 1 und die zweite bei *m* = 2 könnte auf eine weitere Chelierung des zweiten Liganden, unter Bildung eines ternären Komplexes mit dem Verhältnis 1 : 1 : 1, zurückzuführen sein.

Die Titrationskurven (Abb. 1—3) weisen deutlich auf eine, gegenüber den 1 : 1-Systemen niedrigere Pufferregion hin, und diese Erniedrigung kann auf die Bildung neuer ternärer Species zurückzuführen sein. Die Bildungskonstanten derselben wurden nach dem Verfahren von *Thompson* und *Loras*¹ berechnet und die Ergebnisse in Tab. 1 aufgeführt.

System: Ln—EDTA—IMDA

Kurven d (Abb. 1—3) sind den potentiometrischen Titrations der ternären Gemische *Ln* : *EDTA* : *IMDA* = 1 : 1 : 1 zuzuordnen und weisen eine wohldefinierte Beugung bei *m* = 1, entsprechend der Bildung des Komplexes *Ln* : *EDTA* = 1 : 1, auf. Eine andere, schwache Beugung bei *m* = 2 könnte auf die Neutralisierung des

freien Protons der Carboxylgruppe von *IMDA* zurückzuführen sein, was die Bildung des gemischten Komplexes anzeigt. Die Bildung des ternären Komplexes beginnt nach $m = 1$, wie ein Vergleich der Kurven *d* (Abb. 1—3) mit den entsprechenden Vergleichskurven *c* zeigt. Die Erniedrigung der Pufferregion fördert die Bildung der Mischliganden-Komplexe in jedem Falle.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß der Wert von $\log K$ von *La*(III) gegen *Nd*(III) ansteigt. Diese Richtung kann sinnvoll auf Grund der zunehmenden komplexbildenden Kraft der Seltenen Erden mit steigender Atomnummer erklärt werden.

System: Ln—EDTA—NTA

Lösungen, die äquimolare Konzentrationen von *Ln*(III), *EDTA* und *NTA* enthalten, ergeben bei der Titration zwei Beugungen (Kurve *d'* der Abb. 1—3). Der erste Knick bei $m = 1$ kann auf die Bildung des Komplexes $Ln : EDTA = 1 : 1$ zurückzuführen sein. Durch den weiteren Zusatz von Alkali wird das freie Proton der Carboxylgruppe von *NTA* neutralisiert, und eine schwache Beugung bei $m = 2$ mag der Bildung des gemischten Komplexes zugeschrieben werden. Nach $m = 1$ beginnt die Erniedrigung der Pufferregion, und dies ist ein Hinweis auf die Bildung des ternären Komplexes. Die Existenz einer solchen Species kann weiter bestätigt werden durch den Vergleich der Kurve *d'* (Abb. 1—3) mit der entsprechenden Vergleichskurve *c'*.

Die ternären Komplexe mit *NTA* als sekundärem Liganden sind beträchtlich stabiler als die Komplexe mit *IMDA*. Das ist vielleicht der Tatsache zuzuschreiben, daß *NTA* selbst Komplexe bildet, die stabiler sind als solche, die *IMDA* enthalten.

Der Wert von $\log K$ bewegt sich in derselben Richtung wie früher besprochen und kann auf ähnliche Weise erklärt werden.

System: Ln—EDTA—HEDTA

Titriert man die äquimolaren Systeme *Ln—EDTA—HEDTA* (Kurve *d''*, Abb. 1—3), so beobachtet man zwei Beugungen, bei $m = 1$ und bei $m = 2$. Zunächst entsteht der Komplex $Ln(III) : EDTA = 1 : 1$; weiterer Alkalizusatz neutralisiert das aus *HEDTA* freigesetzte Proton und führt zur Chelatbildung mit dem einfachen binären Komplex. Sobald man über $m = 1$ hinausgelangt, beginnt eine niedrigere Pufferregion, die die Bildung des gemischten Komplexes anzeigt. Das kann weiter durch den Vergleich der Kurve *d''* (Abb. 1—3) mit der entsprechenden Vergleichskurve *c''* erhärtet werden.

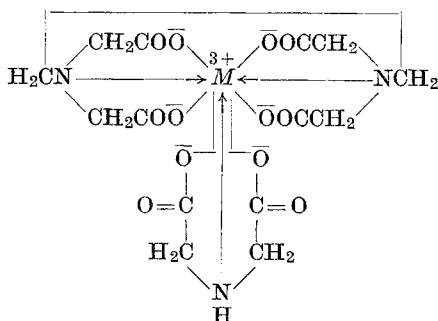
Bei den Werten von $\log K$ (Tab. 1) zeigte sich eine ähnliche Tendenz wie bei den vorhergehenden Systemen.

Die Seltenen Erden scheinen in diesen Zweiliganden-Komplexen Koordinationszahlen von über sechs aufzuweisen. Hierüber wurde auch schon von früheren Forschern berichtet^{8, 9}. Im Falle von *IMDA*

Tabelle 1. *Bildungskonstante der ternären Komplexe*
 $\mu = 0,1M\text{-KNO}_3$, $t = 30 \pm 1^\circ\text{C}$

Systeme	$\log K \text{ MAB}$
La— <i>EDTA</i> — <i>IMDA</i>	$2,14 \pm 0,04$
La— <i>EDTA</i> — <i>NTA</i>	$3,27 \pm 0,03$
La— <i>EDTA</i> — <i>HEDTA</i>	$3,57 \pm 0,03$
Pr— <i>EDTA</i> — <i>IMDA</i>	$2,84 \pm 0,04$
Pr— <i>EDTA</i> — <i>NTA</i>	$4,13 \pm 0,05$
Pr— <i>EDTA</i> — <i>HEDTA</i>	$4,42 \pm 0,06$
Nd— <i>EDTA</i> — <i>IMDA</i>	$3,17 \pm 0,04$
Nd— <i>EDTA</i> — <i>NTA</i>	$4,53 \pm 0,05$
Nd— <i>EDTA</i> — <i>HEDTA</i>	$4,68 \pm 0,07$

als zweitem Liganden kann der entstandene gemischte Komplex durch nachstehende Formel dargestellt werden:



[Hierin ist $M^{3+} = \text{La(III), Pr(III) oder Nd(III).}$]

Der Wert für $\log K$ nimmt von La(III) gegen Nd(III) zu, wie dies bereits früher für andere Systeme berichtet wurde³. Die allgemeine Richtung kann im Falle jedes einzelnen Ions der Seltenen Erden auf Grund zweier Tatsachen sinnvoll erklärt werden: Die Stabilität nimmt nämlich 1. mit steigender Basizität des sekundären Liganden und 2. mit einer steigenden Anzahl entstandener Chelatringe zu.

Es ist nachstehende Reihenfolge festzustellen:



Die Autoren danken den Herren Professor *R. C. Mehrotra* und Professor *K. C. Joshi*, Dept. of Chemistry, University of Rajasthan, deren Laboreinrichtungen sie benützen durften. Ferner sind sie der Leitung des N.R.E.C. College, Khurja (U.P.) für die Förderung zu Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ *L. C. Thompson* und *J. A. Loras*, *Inorg. Chem.* **2**, 89 (1963).
- ² *U. Yücelik Özer*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 1279 (1970).
- ³ *H. S. Rana* und *J. P. Tandon*, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, in press.
- ⁴ *G. Schwarzenbach*, *Complexometric Titrations*. New York: Interscience, 1957.
- ⁵ *S. Chaberek* und *A. E. Martell*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5052 (1952).
- ⁶ *T. Moeller* und *R. Ferrus*, *Inorg. Chem.* **1**, 55 (1962).
- ⁷ *T. Moeller* und *R. Ferrus*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **20**, 261 (1961).
- ⁸ *G. Anderegg*, *P. Nageli*, *F. Uller* und *G. Schwarzenbach*, *Helv. Chim. Acta* **42**, 827 (1959).
- ⁹ *H. Irving* und *D. N. Edgigton*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **21**, 169 (1961).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. J. P. Tandon
Chemical Laboratories
University of Rajasthan
IND-302004 Jaipur
India